

К. ЛЭАТС, Х. РАНГ, В. ЧЕРНЫШЕВ, Т. ПЕХК

О СОСТАВЕ ПРОДУКТА ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ 1-ХЛОР-3-МЕТИЛ-2-БУТЕНА С 2,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕНОМ

K. LAATS, H. RANG, V. TERNOSEV, T. PEHK. 1-KLORO-3-METÜÜL-2-BUTEENI ja 2,3-DIMETÜÜL-1-BUTEENI TELOMERISATSIOONIPRODUKTI KOOSTISEST

K. LAATS, H. RANG, V. CHERNYSHEV, T. PEHK. THE COMPOSITION OF TELOMERIZATION PRODUCT OF 1-CHLORO-3-METHYL-2-BUTENE AND 2,3-DIMETHYL-1-BUTENE

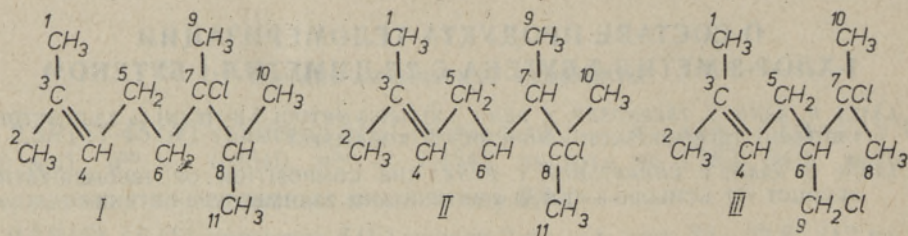
Ранее [1] показано, что при реакции 4-хлор-транс-2-пентена с 2,3-диметил-1-бутеном в присутствии SnCl_4 образуется, по правилу Марковникова, нормальный аддукт, который под влиянием катализатора подвергается 2,3-изомеризации и 2,7-, а также 2,6-циклизации с образованием хлорпроизводных циклогексана и цикlopentана. С целью определения влияния природы телогена на катионную теломеризацию изучен состав моноаддуктов 2,3-диметил-1-бутена с 1-хлор-3-метил-2-бутеном в присутствии SnCl_4 с использованием метода ГЖХ галогенпроизводных [2] и спектроскопии ^{13}C -ЯМР.

В отличие от работы [1] при теломеризации 1-хлор-3-метил-2-бутена с 2,3-диметил-1-бутеном в присутствии SnCl_4 мы получили нормальный аддукт (в соответствии с правилом Марковникова) — 6-хлор-2,6,7-триметил-2-октен (I) с т. кип. 79—80°C (5 мм), d_4^{20} 0,9103, n_D^{20} 1,4631, чистотой по ГЖХ 99,3%, временем удерживания 0,47 по отношению к геранилхлориду (80% от моноаддукта) и 7-хлор-2,6,7-триметил-2-октен (II) с временем удерживания 0,49 по отношению к геранилхлориду (6% от моноаддукта), а также димер телогена — 6-хлор-5-хлорметил-2,6-диметил-2-гептен (III) с т. кип. 92—92,3° (4 мм) d_4^{20} 1,0249, n_D^{20} 1,4800, чистотой по ГЖХ 96,8%, временем удерживания 1,91 по отношению к геранилхлориду (12% от моноаддукта). Химические сдвиги ^{13}C -ЯМР для I, II, III приведены в таблице. Отнесение химических сдвигов для I, II, III сделано на основе закономерностей в спектрах ^{13}C -ЯМР аналогичных соединений [3].

Химические сдвиги углеродных атомов в ^{13}C -ЯМР-спектре
6-хлор-2,6,7-триметил-2-октена (I), 7-хлор-2,6,7-триметил-2-октена (II)
и 6-хлор-5-хлорметил-2,6-диметил-2-гептена (III)

Соединение	Химические сдвиги углеродных атомов (внутренний стандарт ТМС), м. д.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	17,6	25,7	131,5	124,2	23,6	42,6	77,9	38,6	26,6	18,1	18,2
II	17,6	25,7	131,2	124,7	26,8	32,6	45,5	74,3	15,1	30,1	30,5
III	17,6	25,7	133,4	122,3	27,1	53,6	73,0	31,8	44,6	30,9	—

Реакция теломеризации проведена по методике [1] (температура от 0 до $+3 \pm 1,5^\circ$; молярное соотношение реагентов 1:1) в смеси 1,2-дихлорэтана (43,6% по весу) и гексана (9,3%); катализатор — безводный SnCl_4 , концентрация реакционной смеси $12,1 \cdot 10^{-3}$ г-моль/л. Время реакции 35 мин, степень конверсии 39,0 и выход C_{11} хлоридов 51,0%. При этом нерегулярный 1,3-аддукт (II) образуется в соотношении 1:13 к регулярному 1,2-аддукту. В случае же более активного телогена — 4-хлор-2-пентена [1] — соответствующее соотношение составляет 1:2. Кроме того при теломеризации 1-хлор-3-метил-2-бутена с 2,3-диметил-1-бутеном высших гомологов образуется больше, чем при теломеризации с 4-хлор-пентеном (схема).



ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг Х. А., Чернышев В. О., Пехк Т. И., Эрм А. Ю., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XVI. Теломеризация 2-хлор-транс-3-пентена с 2,3-диметил-1-бутеном. — *ЖОрХ*, 1979, т. 15, с. 686—691.
2. Эрм А. Ю., Калья И. А., Лээтс К. В. Газовая хроматография галогенопроизводных аллильного типа. — *Изв. АН ЭССР. Хим., Геол.*, 1972, т. 21, № 4, с. 300—304.
3. Пехк Т., Ранг Х., Чернышев В., Эрм А., Лээтс К. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C для структурного анализа продуктов реакции теломеризации. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1978, т. 27, № 3, с. 184—188.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/X 1981

Институт биологической и химической физики
Академии наук Эстонской ССР